

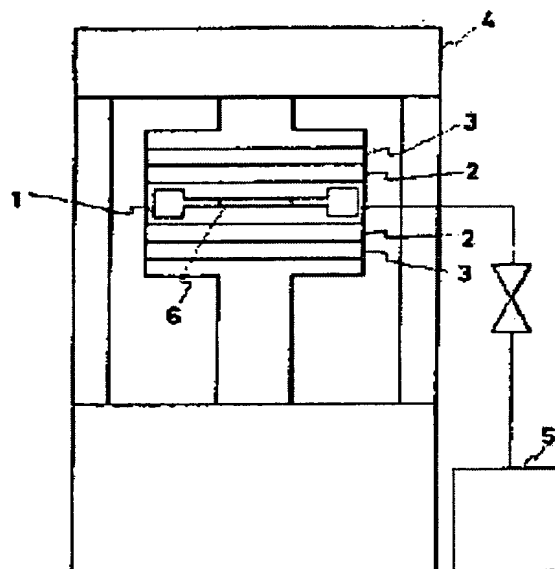
METHOD OF FORMING POLYMER FILM

Patent number: JP4099609
Publication date: 1992-03-31
Inventor: HIRAGA TAKASHI; others: 04
Applicant: AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL
Classification:
- **International:** B29C43/02; B29C41/12
- **European:**
Application number: JP19900079481 19900328
Priority number(s):

Abstract of JP4099609

PURPOSE: To allow the titled film to be a good quality medium for propagating pulse lights having a width of the order of femto-seconds by uniformly dispersing a soluble compound in a solvent polymer compound on a substrate for forming a film, and thereafter subjecting the film to a hot rolling process while adding one directional shearing stresses.

CONSTITUTION: A soluble compound and solvent polymer compound are added into a solvent, and the solution obtained is dropped on a glass substrate, and then the glass substrate is mounted on a high-speed rotating disk for forming a film sample. It is quietly left under room temperatures for three days for conducting preliminary drying, and then subjected to a treatment for two hours at 100 deg.C under vacuum conditions. Voids in the sample generated during the drying process are treated by a vacuum hot rolling device in the form of being held by another substrate with the same quality. The film sample 6 is charged within a vacuum vessel 1 for carrying out vacuum air discharging to it by a vacuum air discharging device 5 under room temperature for 30mins., and then it is heated by a heating device 2 at the rate of 50 deg.C/mins., and at the time when it reaches 100 deg.C, vacuum air discharging is stopped and the vacuum condition is maintained herein so as to perform further heating, and at the time when it reaches 150 deg.C, hydrostatic pressure of 50kg/cm² is applied thereto by means of a hydraulic press main body, and after it is held for 10mins. cooling is effected at the rate of 100 deg.C/hr.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-99609

⑤ Int. Cl.⁵
B 29 C 43/02
41/12
// B 29 L 7:00

識別記号 庁内整理番号
7639-4F
7016-4F
4F

④ 公開 平成4年(1992)3月31日

審査請求 有 請求項の数 2 (全5頁)

⑬ 発明の名称 高分子薄膜形成方法

⑭ 特 願 平2-79481

⑮ 出 願 平2(1990)3月28日

⑯ 発 明 者	平 賀 隆	茨城県つくば市梅園1丁目1番4	電子技術総合研究所内
⑯ 発 明 者	守 谷 哲 郎	茨城県つくば市梅園1丁目1番4	電子技術総合研究所内
⑯ 発 明 者	大 西 紀 男	茨城県つくば市梅園1丁目1番4	電子技術総合研究所内
⑯ 発 明 者	山 下 幹 雄	茨城県つくば市梅園1丁目1番4	電子技術総合研究所内
⑯ 発 明 者	鳥 塚 健 二	茨城県つくば市梅園1丁目1番4	電子技術総合研究所内
⑰ 出 願 人	工 業 技 術 院 長	東京都千代田区霞が関1丁目3番1号	
⑱ 指定代理人	工業技術院電子技術総合研究所長		

明 細 書

1. 発明の名称

高分子薄膜形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 種々の光機能を有する溶質化合物を、溶媒高分子化合物の中に均一に分散させて薄膜化する高分子薄膜形成方法において、

基板状に上記溶質化合物を、上記溶媒高分子化合物中に均一に分散させてなる薄膜を形成した後、該薄膜を熱間圧延処理することとを特徴とする高分子薄膜形成方法。

(2) 一方向のずり応力を加えながら熱間圧延処理を行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の高分子薄膜形成方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、例えばピコ秒、フェムト秒もしくはこれより短い時間中を有するパルス光の入射に対して応答性を示し、入射光とは異なる光の放出を伴う高分子薄膜の形成方法の改良に関する。

(従来の技術)

種々の光機能を有する無機及び有機化合物を、高分子化合物中に固溶して薄膜化する方法は、種々の光機能を有する高分子薄膜の製造方法として、従来より広く用いられてきた方法である。この方法は、第3図に示すように溶媒高分子化合物7及び溶質化合物8の双方を、一種類もしくは二種類以上の有機もしくは無機溶剤9に溶解し均一に分散させた後、これをガラスもしくは他の光学的に透明な基板10上に滴下し、溶剤のみを蒸発させて溶質化合物1を高分子化合物2に保持させて薄膜を形成するものである。

(発明が解決しようとする問題点)

ところが、第3図に示す方法では溶剤を用いるため、薄膜試料を乾燥等により脱溶剤させるようにしているが、このような操作を行なっても試料内に溶剤が残留したり、或いは溶剤を除去した後には気泡が生成し、試料の白濁化現象を生ずる。また、この白濁化現象を避けるために、乾燥速度を速くする等の試みがなされているが、それでも試

特開平4-99609 (2)

料内に数ミクロン程度の気泡もしくは空孔が生成したり、試料内に溶剤が残留したりして、これが試料の光学的性質を著しく低下させているのが現状である。

更に、光パルスは1フェムト秒の間に300ナノメートルしか伝播せず、フェムト秒程度の巾を持つパルス光の伝播に際しては、マイクロメートル程度の光路調整及び試料の均一性が要求され、したがって薄膜試料内の不均一性はパルス時間巾の伝播距離以下に抑える必要が生ずる。

そこで、この発明の第1の目的は上記薄膜試料中に存在する空孔等の不均質部分の大きさ、試料表面の凹凸をマイクロメートル以下にすることにより、フェムト秒程度の巾を持つパルス光の伝播に対して良質の媒体となる高分子薄膜の形成法を提供することにある。

一方、上述のようにして形成された薄膜試料の機械的強度を増加させる目的で膜面内の一方向に引張応力を加えることにより、保持材料である高分子化合物そのもの、或いは固溶された有機化

合物に対して良質の媒体となる高分子薄膜の形成法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

以上の問題点を解決するため、この発明では種々の光機能を有する溶質化合物を溶媒高分子化合物中に均一に分散させて薄膜化する高分子薄膜形成方法において、基板上に上記溶質化合物を、上記溶媒高分子化合物中に均一に分散させてなる薄膜を形成した後、該薄膜を熱間圧延処理する方法を提供するものである。

更に、この発明においては上記熱間圧延工程において薄膜に一方向のずり応力を加えながら熱間圧延を行なう方法を提供するものである。

ここで、溶媒高分子化合物としてはポリメチルメタクリレート(PMMA)等を使用することができる。

また、溶質化合物としては種々の光機能を有する有機乃至無機化合物を使用することができ、具体的には有機化合物としては2-メチル-4-ニトロアニリン(MNA)等を使用することがで

る物の配列を制御する方法が薄膜延伸法として広く知られているが、この方法には以下のような欠点がある。

即ち、上述のように高分子化合物に保持される有機化合物は一分子については多種多様の性質を示すことが知られているが、上述のような薄膜試料に引張応力を加える場合、有機化合物の配向性は保持材料である高分子化合物そのもの、或いは化合物自身の物性により大きな制限を受け、引張応力を加えてもこれに応じて延伸配向可能な有機化合物分子は限られている。

そこで、薄膜延伸法によって機械的もしくは光学的に実用可能な大きさの結晶もしくは薄膜として成形する場合、有機化合物分子の向が不完全であり、このため一般に結晶もしくは薄膜全体としての性質は有機化合物一分子あたりで示す量よりも小さくなることが知られている。

そこで、この発明の第2の目的は有機化合物の一分子が持つ性質を薄膜全体にわたる性質として引出し、フェムト秒程度の巾を持つパルス光の伝

播し、また基板上に薄膜を形成する方法としては、従来の方法を採用することができる。

例えば、第3図に示すように溶質化合物と溶媒高分子化合物を溶剤中加入し、得られた溶液を基板上に滴下し、更に高速回転された円盤に基板を載架して溶剤を遠心分離し、更に静置して室温下で予備乾燥を行ない、また残留する溶剤は加熱真空処理等により除去して基板上に薄膜を形成することができる。

このうち、高速回転された円盤に載架された基板により薄膜形成を行なう手順を省略して、静置した基板上で薄膜形成を行なうようにしてもよく、このように上記従来法の手順の省略、順序の入れ換え等により薄膜を形成するようにしてもよい。

また、溶質化合物と溶媒高分子化合物を一定割合で混合し、十分に粉碎、混合を行ない、これを基板間に挟んで薄膜を形成するようにしてもよい。

一方、薄膜の熱間圧延処理は例えば150℃程度

に加熱して薄膜試料に50kg/平方cmの静水圧を10分間程度加えて行なわれる。

なお、これらの熱間圧延処理は真空熱間圧延処理の使用が好適である。

(作用)

以上のように、この発明によれば従来法により得られた薄膜を熱間圧延処理することにより、薄膜内の空孔等を除去でき、更に薄膜表面を平滑にすることができる。

したがって、この発明によれば薄膜中に存在する不均質部分の大きさ、薄膜表面の凹凸をマイクロメートル以下にすることによりピコ秒、フェムト秒もしくはこれより短い時間巾を有するパルス光の入射に対して応答性を示し、入射光とは異なる光の放出を伴う材料を提供することができる。

また、この発明によれば種々の高分子薄膜中に溶質化合物を均一に分散させることができるため、紫外、可視、赤外光領域で光学的に透明で散乱損失の少ない材料を提供することができる。

更に、この発明によれば熱間圧延処理工程に

上記と同質のもう一枚の基板で挟み、第1図に示される真空熱間圧延装置により処理される。

真空熱間圧延装置は図示するように、内部に真空容器1が設けられ、この真空容器1は上下に設けられた加熱装置2、2で加熱されるとともに、断熱材3、3を介して上下より油圧プレス本体4で加圧されることができるよう構成される。更に、真空容器1には真空排気装置5にバルブを介して接続される。

薄膜試料6は図示するように真空容器1内に装填され、室温下で30分間真空排気後、50℃/分の割合で加熱され、100℃に達したところで真空排気を停止し真空状態を保持して更に加熱し、150℃に達したところで50kg/平方cmの静水圧を加え、この状態で10分間保持した後、100℃/時間の割合で冷却した。

この処理により試料中の空孔は除去され、試料中に存在する不均質部分の大きさ及び試料表面の凹凸はマイクロメートル以下に制御された。

形成された薄膜試料は、厚さ150μm程度の2

薄膜に一方方向のずり応力を加えることにより、高分子薄膜中に分散された有機化合物の分子配向が促進され、したがって有機化合物の一分子が持つ性質を薄膜全体にわたる性質として引出すことができる。

(実施例)

以下、この発明の実施例を示すが、この実施例で説明した溶質有機化合物、溶媒高分子化合物の組み合わせ、混合の割合、形成温度等は説明のための一例であり、この発明の適用範囲を制限するものではない。

実施例 1

溶質化合物と溶媒高分子化合物を溶剤中に加え、得られた溶液をガラス基板上に滴下し、更にこのガラス基板を高速回転された円盤に載架して薄膜試料を形成する。

形成された薄膜試料は室温下で3日間静置により予備乾燥を行ない、更に真空下において100℃で2時間処理され、試料中の残留溶剤の除去を行った。この乾燥過程で生じた試料中の空孔は、

枚のガラス基板に挟まれており、試料の厚さは約30μmであった。

実施例 2

通常の化学的手法により十分に精製されたMNA及びPMMAを、MNA/152mg、PMMA/100mgの割合で混合し、乳ばちにより十分に粉砕し、混合を行い、厚さ150μm程度の2枚のガラス基板の間に挟んで、真空熱間圧延装置に装填し、実施例1と同様の処理を行い、薄膜試料を形成した。形成された薄膜試料の厚さは約30μmであった。

実施例 3

実施例1及び2で作成された薄膜試料をCPMレーザの共振器内に、互いに共焦点をなすように設置された2枚の凹面鏡の共焦点に設置した。共焦点におけるレーザ光束の直径は約10μmである。発振されたレーザ共振器から出力された光パルスの時間巾をSHG自己相関器により測定すると、第2図(a)に示される50フェムト秒の時間巾を持つ光パルスが得られ、第2図(b)に示さ

れる薄膜試料を設置しない場合の光パルス巾である73フェムト秒に比べ、得られた光パルスの時間巾は短くなっていることが観測され、この発明により形成された薄膜試料が優れたフェムト秒光パルス応答性を示すことが判明した。

(発明の効果)

以上要するに、この発明によればフェムト秒程度の巾を持つパルス光の伝播に対して、良質の媒体を提供することができる。

また、この発明によれば有機化合物の分子配向ができるので、有機化合物の一分子が持つ性質を薄膜全体にわたる性質として引出すことができる。

更に、この発明による薄膜形成方法は有機系の化合物を稠密形成するのに適しており、特に入射する光の波長程度まで均質であることが要求される光学用の媒質の形成に最適である。

4. 図面の簡単な説明

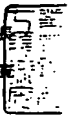
第1図は、この発明の実施例に使用する真空熱間圧延装置の概略図、第2図(a)はこの発明によ

り形成された薄膜試料を、CPMレーザ共振器に設置した時に得られた50フェムト秒の時間巾を持つ光パルス、第2図(b)は薄膜試料を設置しない場合の73フェムト秒光パルス、第3図は溶剤を用いる従来の高分子化合物の薄膜形成方法の説明図。

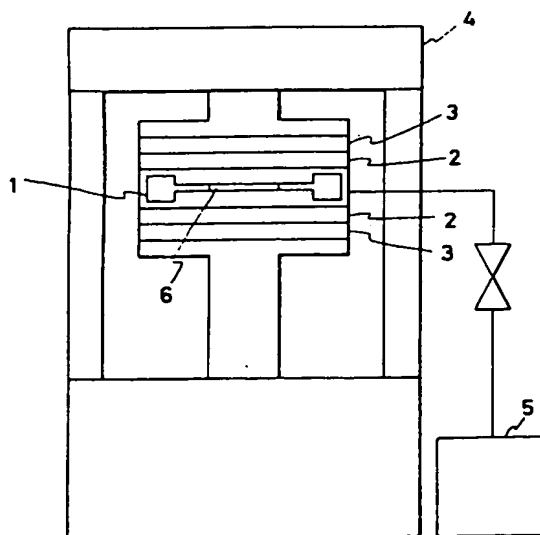
図中1は真空容器、2は加熱装置、3は断熱材、4は油圧プレス本体、5は真空排気装置。

指定代理人 工業技術院電子技術総合研究所

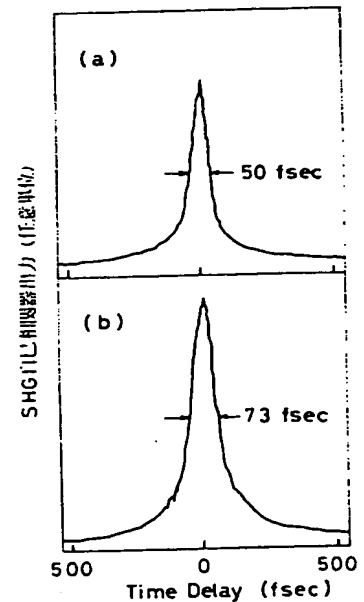
柏 木



第1図



第2図



特開平4-99609 (5)

手続補正書 (方式)

平成3年10月30日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成2年特許願79481号

2. 発明の名称

高分子薄膜形成方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区霧が間1丁目3番1号

氏名 (114) 工業技術院長 石原 舜三

4. 指定代理人

住所 茨城県つくば市梅園1丁目1番4

氏名 工業技術院電子技術総合研究所長

柏木

5. 補正命令の日付

平成3年10月22日 (発送日)

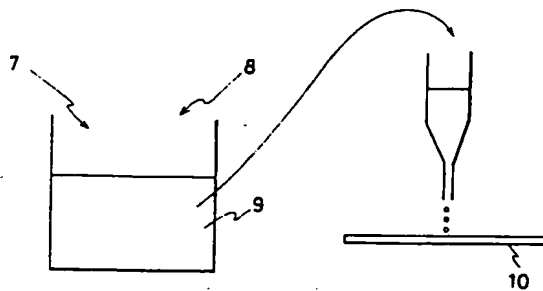
6. 補正の対象

明細書中、「図面の簡単な説明」の欄

7. 補正の内容

別紙の通り

第3図



内 容

明細書中、「図面の簡単な説明」の欄、第11頁20行目～第12頁4行目に記載される「第2図(a)は……光パルス。」を、

「第2図はこの発明により形成された薄膜試料の光パルスに対する応答性を示すもので、(a)はこの発明により形成された薄膜試料を、CPMレーザ共振器に設置した時に得られた50フェムト秒の時間巾を持つ光パルス、(b)は薄膜試料を設置しない場合の73フェムト秒光パルス、」と訂正する。

以上